VALTION MAATALOUSKOETOIMINNAN JULKAISUJA N:o 134
PUBLICATIONS OF THE FINNISH STATE AGRICULTURAL RESEARCH BOARD, No 134

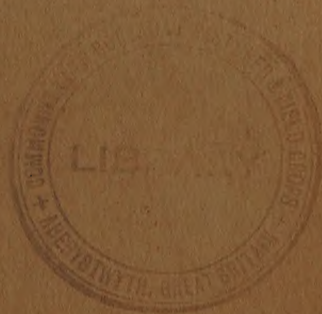
SUPERFOSFAATIN KÄYTÖSTÄ KARJANLANNAN SEASSA

ARMI KAILA

MAATALOUSKOELAITOS
MAANVILJELYSKEMIAN JA -FYSIIKAN OSASTO
TIKKURILA

SUMMARY:
USE OF SUPERPHOSPHATE WITH FARM MANURE

HELSINKI 1950



VALTION MAATALOUSKOETOIMINNAN JULKAISUJA N:o 134
PUBLICATIONS OF THE FINNISH STATE AGRICULTURAL RESEARCH BOARD, No 134

SUPERFOSFAATIN KÄYTÖSTÄ KARJANLANNAN SEASSA

ARMI KAILA

MAATALOUSKOELAITOS
MAANVILJELYSKEMIAN JA FYSIIKAN OSASTO
TIKKURILA

SUMMARY:
USE OF SUPERPHOSPHATE WITH FARM MANURE

HELSINKI 1950

Helsinki 1950. Valtioneuvoston kirjapaino

Sisällys

Alkulause

Maatalouskoelaitoksen maanviljelyskemian ja -fysiikan osaston toimintasuunnitelmaan on viime vuosina kuulunut kunnollisen karjanlannan kemiallisen säilytysmenetelmän kehittäminen. Näiden tutkimusten yhteydessä on jouduttu selvittämään myös superfosfaatin kelpoisuutta lannan typen konservoimiseen. Seuraavassa esitettävät laboratoriotutkimusten tulokset antanevat lähtökohdan käytännön olosuhteissa suoritettaville kokeiluille. Lannan säilytysprobleeman lisäksi kiinnitetään huomiota myös eräisiin karjanlannan ja fosforilannoitteiden käyttöä koskeviin kysymyksiin.

Esimiehelleni professori Pauli Tuorilalle pyydän esittää parhaat kiitokseni arvokkaista neuvoista ja jatkuvasta kiinnostuksesta, jota hän on osoittanut tätä työtä kohtaan.

Tikkurilassa, toukokuun 10 p:nä 1950.

Armi Kaila

Jo viime vuosisadan loppupuolella kehoitettiin käyttämään superfosfaattia etenkin lantaveden ja virtsan ravinteiden säilyttämiseksi ja lisäämiseksi (GRETE 1882) (ref. LIECHTI ja RITTER 1913, s. 431), ja jatkuvasti suositetaan superfosfaattia sekä estämään karjanlannan typen häviöitä että parantamaan sen ravinteiden tasapainoa. Myös superfosfaatin fosforin käyttökelpoisuuden väitetään kohoavan, jos lannoite annetaan karjanlantaan sekoitettuna.

1. Karjanlannan ravinteiden tasapaino

Maatalouskoelaitoksen maanviljelyskemian ja -fysiikan osaston vuosina 1930—1947 suorittamien analyysien mukaan on meikäläisessä karjanlannassa keskimäärin 0.46 ± 0.10 % typpeä, 0.19 ± 0.06 % fosforihappoa ja 0.61 ± 0.20 % kalia (KAILA 1949). Näiden ravinteiden kokonaismäärien keskinäinen suhde on siis

$$N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0.4 : 1.3.$$

KÖNIGin (1929) mukaan kasvit käyttävät keskimäärin 30 % karjanlannan typestä, 25 % sen fosforista ja 60 % sen kalista. Tämä fosforin käyttöprosentti on todennäköisesti liian korkea meikäläiseen karjanlantaan sovellettavaksi, sillä esimerkiksi SAUERLANDTin (1940) tuloksista selviää, että karjanlannan fosforin käyttökelpoisuus on verrannollinen fosforinpitoisuuteen, joka on meikäläisessä lannassa verraten alhainen. Tämän vuoksi on varminta olettaa fosforin käyttöprosentiksi vain 20. Karjanlannassa on näiden arvojen mukaan laskettuna keskimäärin 0.15 % kasvien käyttöön tulevaa typpeä, 0.04 % fosforihappoa ja 0.4 % kalia, joten käyttökelpoisten ravinteiden määrät suhtautuvat toisiinsa seuraavasti:

$$N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1/4 : 2^2/_3.$$

Viljakasvien ottamien typen, fosforihapon ja kalin määrien suhde on suunnilleen $1 : \frac{1}{2} : 1$. Jos typpeä ei anneta muussa muodossa kuin karjanlantana, on fosforin määrä lisättävä väkilannoitteilla kaksinkertai-

seksi, jotta päästäisiin viljakasvien tarvitsemaan typen ja fosforin oikeaan suhteeseen. Koska typpilannoitteiden käyttö on useimmiten edullista karjanlannan ohellakin — 20 tonnista karjanlantaa hehtaaria kohti riittää typpeä heikkoon viljasatoon, — on syytä lisätä fosforin määrä enemmän kuin kaksinkertaiseksi. Jos fosfori annetaan superfosfaattina, tarvitaan sitä siis ainakin 10 kg lantatonnia kohti, sillä superfosfaatinkin fosforista tullee kasvien hyväksi korkeintaan 20 %. Amerikassa suositetaan noin 20 kg:n superfosfaattimäärää lantatonnia kohti (Turk ja Weidemann 1945).

Perunasato ottaa viljasatoon verrattuna suhteellisesti vähemmän fosforia kuin muita ravinteita: typen, fosforihapon ja kalin suhde on noin 1 : 1/3 : 1½. Tämä ei kuitenkaan merkitse sitä, ettei väkilannoitteita tarvittaisi korjaamaan perunalle annettavan karjanlannan ravinteiden tasapainoa. 40 tonnia karjanlantaa sisältää riittävästi kalia kohtalaisen hehtaarisadon tuottamiseen, mutta typen määrä on kohotettava puolitoistakertaiseksi ja fosforin ainakin kaksinkertaiseksi, jotta päästäisiin kalin määrän edellyttämään tulokseen. Tällöinkin tarvitaan superfosfaattia 10—20 kg lantatonnia kohti.

Näissä laskelmissa ei ole otettu huomioon maan omia ravinnevaroja, mutta ainakaan meikäläisissä olosuhteissa ei ole syytä olettaa maan fosforin mobilisoitumista niin tehokkaaksi, että se karjanlannan fosforin ohella turvaisi jatkuvasti kunnollisten satojen saannin. *Karjanlannan lisäksi on siis käytettävä riittävästi fosforilannoitteita, jotta fosfori ei joutuisi minimitekijäksi.*

2. Superfosfaatin käytöstä karjanlannan typen säilyttäjänä

Karjanlannan typen haihtumisen estäminen lannan säilytyksen ja levityksen aikana muodostaa useilla tiloilla edelleen vaikean probleeman, koska turvepehku tulee monin paikoin liian kalliiksi. Kuivikkeina on tavallisesti pakko käyttää syysviljan olkia, jolloin vain erittäin huolellisella lannan hoidolla voidaan tyydyttävästi välttää typen häviöt. Sen vuoksi ei ole ihme, että jatkuvasti kiinnitetään huomiota mahdollisuuksiin, joita happamet kemikaalit ja etenkin superfosfaatti tarjoavat lannan typen säilyttäjinä.

Kirjallisuudessa esiintyy ristiriitaisia käsityksiä superfosfaatin tehosta ulosteiden typen häviöiden estäjänä. Esimerkiksi Berry (1914) sekä Lemmermann ja Wiessmann (1919) saivat kokeissaan huonoja tuloksia. Liechti ja Ritter (1913) sekä Tovborg Jensen (1928) väittivät, että superfosfaattia tarvitaan typen säilyttämiseen niin paljon, ettei sen käyttö tule kannattavaksi. Toisaalta on lukuisia sekä laboratoriossa että suuremmassa mittakaavassa suoritettuja verraten positiivisia ko-

keita, joista mainittakoon CARTERin ja MILLARin (1934), MIDGLEYn ja WEISERin (1937), GABRIELin (1939), NEHRINGin (1939) sekä SCHATTNERin (1940).

Tämä tulosten ristiriitaisuus johtuu tietenkin koeolosuhteiden erilaisuudesta, superfosfaatin määrästä ja suureksi osaksi myös kokeissa käytetyn sonnan ja virtsan laadusta. Seuraavassa esitettävät laboratoriotutkimukset selittänevät osaltaan superfosfaatin säilytystehoon vaikuttavia tekijöitä.

a. *Karjanlannan typen häviöiden edellytyksistä*

Tuoreiden ulosteiden typestä on tavallisesti vain muutama prosentti ammoniakkityppenä, suurin osa on erilaisina orgaanisina yhdisteinä. Sonnan typpi on mikrobisolujen, suolen epiteelikudoksen ja rehunjätteiden valkuais- ja nukleiiniaineina, jotka ovat suhteellisen vaikeasti hajaantuvia. Virtsan typen pääosa on ainakin kasvinsyöjillä virtsa-aineena, lisäksi on jonkin verran virtsahappona ja hippuurihappona.

Tuoreiden ulosteiden typpi on näin ollen miltei täysin turvassa haihtumishäviöiltä. Vasta kun orgaaniset yhdisteet pääsevät ammonisoitumaan, haihtumisen vaara rupeaa uhkaamaan. Ammonisoituminen alkaa tavallisesti jo eläinsuojassa ja jatkuu tehokkaasti lantalassa ammonisoituneen typen haihtuessa miltei sitä mukaa, kuin sitä kehittyy. Lantalassa vallitsevat tavallisesti suotuisat olosuhteet myös denitrifioitumiselle: hapen puute, runsaasti hiiliravintoa ja ammoniakkityppeä. Denitrifioitumisen aiheuttamaa typen häviötä ei esimerkiksi NIKLEWSKIn (1928) mukaan saa aliarvioida, ja OFTERDINGER (1939) pitää sitä suorastaan kvantitatiivisesti tärkeimpänä muotona. Tässäkin tapauksessa typen häviö uhkaa vasta, kun ammonisoituminen on päässyt vilkkaaseen käyntiin.

Virtsa-aineen ammonisoituminen, n. s. virtsa-aineen käyminen, tapahtuu ureaasi-entsyymin vaikutuksesta. *Urobacillus*- ja *Urococcus*-lajit (WAKSMAN 1927, s. 208) ammonisoivat erittäin tehokkaasti virtsa-ainetta, mutta monet muutkin lannan ja maan mikro-organismit pystyvät siihen, esimerkiksi *Pseudomonas fluorescens*, *Proteus vulgaris*, *Escherichia coli*, *Serratia marcescens*, eräät sädesienet ym. Lisäksi näyttää useilla homeilla olevan kyky käyttää virtsa-ainetta. Näitä organismeja on kylliksi sekä eläinsuojan ilmassa että lantakourussa, joten on luonnollista, että virtsa-aineen käyminen pääsee tavallisesti nopeasti alkamaan.

Virtsa-aineen ammonisoitumisen nopeus riippuu lähinnä vallitsevasta reaktiosta ja lämpötilasta. Kirjallisuudessa mainitaan pH 6.5 prosessin alarajaksi (SALTER ja SCHOLLENBERGER 1939). Eräät puhtaalla virtsa-aineella suoritetut kokeet johtivat suunnilleen samaan tulokseen (taulukko 1).

Kokeen järjestely oli seuraava: 750 ml:n Kjeldahl-pulloihin mitattiin 200 ml fosfaattipuskuriliuosta, jossa oli 0.5 % virtsa-ainetta ja saman verran kaliumnatriumtartraattia. Pullot siirrostettiin 1 g:lla lantaa ja kytkettiin 6 vrk:ksi typentislauslaitteeseen, jonka etuastioissa oli riittävä määrä happoa. Koeajan lopussa otettiin näytteet pH:n mittausta varten, lisättiin magnesiumoksidia ja tislattiin tavalliseen tapaan. Virtsa-aineen vähäinen hajaantuminen tislattaessa otettiin huomioon.

Taulukko 1. Virtsa-aineen käyminen eri reaktioissa

Table 1. Ammonification of urea at various reactions

	pH alussa *initial*	pH lopussa *after 6 days*	Virtsa-ainetta ammonisoitunut % *Percentage of urea ammonified*
1.	4.7	5.7	1
2.	5.3	6.0	5
3.	5.9	6.1	1
4.	6.9	7.2	16
5.	8.1	9.1	91

Käytetyt Sørensenin fosfaattipuskurit eivät olleet kyllin tehokkaita ylläpitämään alkuperäistä reaktiota sarjan alku- ja loppupäässä. Tulokset osoittavat kuitenkin selvästi, että virtsa-aineen ammonisoitumista tapahtuu vasta pH 7:n tienoilla, pH 6:ssa ja sen alapuolella virtsa-aineen käyminen on hidasta ainakin kokeen aikana vallinneessa noin + 18°C:n lämpötilassa.

Lämpötilan vaikutusta virtsa-aineen käymiseen tutkittiin pitämällä patenttikorkein suljetuissa pulloissa virtsa-ainetta sisältäviä fosfaattipuskuriliuoksia kymmenen vuorokautta + 5°, + 16°, + 30° ja + 45° lämpötiloissa. Kokeessa oli kaksi sarjaa, toisessa nesteen pH alussa 7.7, toisessa 6.1. Liuokset analysoitiin koeajan päätyttyä samoin kuin edellisessä kokeessa. Tulokset ovat taulukossa 2.

Taulukko 2. Virtsa-aineen käyminen eri lämpötiloissa

Table 2. Ammonification of urea at various temperatures

	pH alussa *initial*	Lämpötila *Temperature*	pH lopussa *after 10 days*	Virtsa-ainetta ammonisoitunut % *Percentage of urea ammonified*
I	7.7	5°	8.5	16
		16°	8.7	31
		30°	8.6	39
		45°	8.4	21
II	6.1	5°	6.2	1
		16°	6.6	19
		30°	7.1	37
		45°	6.4	3

Optimilämpötila on kummassakin tapauksessa selvästi 30° C:n vaiheilla. Loppu-pH on suunnilleen sama edellisessä sarjassa, joten sen

käymisprosenttien erot johtuvat vain lämpötilan erilaisuudesta. Jälkimmäisessä tapauksessa taas alempi pH on rajoittanut mikrobien toimintaa, niin että ammonisoituminen on ollut tehokasta vain suotuisimmassa lämpötilassa, jossa reaktio on päässyt kohoamaan riittävästi. pH:n vaikutus näyttää myös sarjojen vastaavia koejäseniä vertailtaessa tärkeämmältä kuin lämpötilan.

Virtsa-aineen käymisen optimilämpötilana pidetään yleensä + 30° C:a (WAKSMAN 1927, s. 206), mutta kuten kokeen ensimmäinen sarja osoittaa, sitä tapahtuu myös optimia korkeammissa ja matalammissa lämpötiloissa verraten tehokkaasti. RUBENTSCHIK (1925) ilmoittaa todenneensa virtsa-aineen käymistä jopa 0° C:n alapuolella.

Joskin useimmat virtsa-ainetta ammonisoivat mikro-organismit ovat aerobeja (GEILINGER 1917), on virtsa-aineen käymisen havaittu olevan tehokasta myös anaerobisissa olosuhteissa. Anaerobisuus ja aerobisuushan ovat suhteellisia käsitteitä, ja monet ehdottomasti aerobit organismit kykenevät ainakin jossain määrin kasvamaan alhaisessa hapetuspelkistysasteessa, mikäli muut olosuhteet ovat niille suotuisat. Tämä ilmenee myös seuraavista koetuloksista (taulukko 3).

Kokeen järjestely oli samanlainen kuin edellisessä kokeessa. Suhteellisen anaerobit olosuhteet saatiin aikaan peittämällä liuos puolen sentin paraffiiniöljykerroksella. Koeaika oli 10 vrk.

Taulukko 3. Virtsa-aineen käyminen aerobisissa ja anaerobisissa olosuhteissa

Table 3. Ammonification of urea under aerobic and anaerobic conditions during 10 days

pH alussa *initial*	Lämpötila *Temperature*	Käyminen *Fermentation*	pH lopussa *at end*	Virtsa-ainetta ammonisoitunut % *Percentage of urea ammonified*
I 7.7	16°	Aer.	8.7	31
		Anaer.	8.8	35
	30°	Aer.	8.6	40
		Anaer.	9.0	46
II 6.1	16°	Aer.	6.6	19
		Anaer.	6.4	5
	30°	Aer.	7.0	37
		Anaer.	6.3	24

Ensimmäisessä sarjassa eivät anaerobiset olosuhteet ole haitanneet virtsa-aineen käymistä, mutta toisessa sarjassa on sen sijaan etenkin alemmassa lämpötilassa selvästi todettavissa hapen puutteen vaikutus: pH ei ole päässyt kohoamaan ja ammonisoituminen on jäänyt miltei olemattomaksi.

Näiden puhtailla kemikaleilla suoritettujen kokeiden perusteella voidaan päätellä, että *ainoa keino virtsa-aineen käymisen estämiseksi käy-*

tännössä on virtsan pH:n alentaminen ainakin pH 6:ksi. Tietysti voidaan ajatella mikrobien toiminnan tukahduttamista käyttämällä antiseptisia aineita, mutta lannan säilöminen niiden avulla tulee tavallisesti liian kalliiksi ja on myös melko epävarmaa. *Matalan pH:n vaikutusta voidaan vielä tehostaa pitämällä tunkio tiiviinä,* jolloin hapen puute, joka estää myös lämpötilan kovin voimakkaan kohoamisen, heikentää virtsa-aineen ammonisoitumista etenkin homeitten toimesta.

Virtsan muut typpiyhdisteet edustavat siksi pieniä typen määriä, ettei niiden ammonisoituminen lannan säilytyksen aikana lisää sanottavasti typen häviöiden vaaraa. Mitä taas tulee ammoniakin vapautumiseen kiinteiden ulosteiden typpiyhdisteistä, niin ratkaisevana tekijänä on käyttökelpoisen hiiliravinnon määrä orgaanisen typen määrään verrattuna. Jos, ja niin kauan kuin, hiiliravintoa on ylimäärin, ei typen vapautumista ammoniakkina juuri voida todeta, koska ammonisoitunut typpi tulee käytetyksi mikrobisolujen rakennukseen. Kiinteissä ulosteissa on kokonaishiilen ja kokonaistypen määrien suhde verraten lähellä typen mineraloitumisen rajaa, jona pidetään suhdetta C/N = 20. Suoritettujen laskelmien mukaan suhde C/N vaihteli eri eläinlajeilla 25—40. Vaikka mikrobien energia- ja typpitalouden kannalta ei tuoreessa sonnassa olekaan edellytyksiä ammoniakin vapautumiseen, saavutetaan typen mineraloitumisen teoreettinen raja kuitenkin verraten nopeasti palamisen päästyä käyntiin.

Toisaalta on kuitenkin otettava huomioon, että kiinteiden ulosteiden typpiyhdisteet ovat suureksi osaksi vaikeasti hajaantuvia. Viitattakoon vain esimerkiksi BARTHELin (1931) tutkimuksiin. Kiinteiden ulosteiden palaessa tapahtuvat typen häviöt ovat sen vuoksi verraten vähäiset. Tätä osoittavat myös seuraavat hevosen sonnan humifioitumiskokeesta saadut tulokset (KAILA 1948, s. 48):

Hajoitus-aika vrk. *Decomposition period days*	Kuiva-aineen häviö % *Loss of dry matter %*	N %	Kuiva-aineen häviön mukaan laskettu N % *calculated on the basis of loss of dry matter*	C/N
0		1.25		39
30	30	2.21		21
90	45	2.80	2.9	16
150	50	3.02	3.1	15

Sen jälkeen kun typen mineraloitumisen raja on saavutettu, typpiprosentti kohoaa jotensakin yhtä paljon kuin kuiva-aineen häviö edellyttää.

Karjanlannan säilytyksen ja levityksen aikana uhkaavat typen häviöt kohdistuvat siis lähinnä virtsan typpeen. Kun virtsa otetaan erikseen talteen ja säilytetään sellaisenaan virtsakaivossa, sen typpi muut-

tuu miltei täydellisesti ammoniumkarbonaatiksi, sillä virtsan pH on tavallisesti lähellä neutraalia tai ainakin kohoaa siihen nopeasti tarjoten siten erinomaiset olosuhteet virtsa-aineen käymiselle. Ammonisoitunuttakin virtsan typpeä voidaan kuitenkin suojella tekemällä virtsa ennen levitystä happameksi. On osoitettu, että ammoniakin haihtuminen on hyvin hidasta jo pH 6.5:n alapuolella (Tuorila 1929), ja pH 6:ta happamemmista liuoksista ei käytännöllisesti katsoen enää tapahdu ammoniakkitypen häviötä (Kappen & al. 1943, Tovborg Jensen ja Kjaer 1948). *Virtsan reaktion alentaminen pH 6:ksi riittää siis takaamaan typen säilymisen huolimattomastikin levitettäessä.* On kuitenkin otettava huomioon, että käyneen virtsan pH:n alentaminen vaatii huomattavasti enemmän hapanta ainesta kuin tuoreen.

Kun sonta ja virtsa otetaan yhdessä talteen käyttämällä olkia kuivikkeina, saattaa osa virtsan ammonisoituvasta typestä pidättyä biologisesti oljen hiiliyhdisteiden ollessa tarpeellisen hiiliravinnon ja energian lähteenä. Mutta virtsa-aineen ammonisoituminen on tavallisesti paljon nopeampaa kuin oljen humifioituminen, joten tämä prosessi ei riittäne paljonkaan estämään ammoniakkitypen haihtumista. Lannan säilyttäminen tiiviinä tunkiona hidastaa ammoniakin häviötä myös sen vuoksi, että anaerobisissa käymisprosesseissa muodostuvat orgaaniset hapot alentavat ainakin joksikin aikaa lannan pH:ta. Mutta levitysvaiheessa ei tällä seikalla ole enää merkitystä, ja ainoastaan lannan nopea multaaminen estää typen häviöt, ellei lannan pH:ta ole alennettu varmemmin keinoin.

b. *Virtsan ja sonnan pH:n alentamisesta*

Kannattavan lannan kemiallisen säilytyksen edellytyksenä on, että tiedetään, paljonko hapanta ainesta on lisättävä, jotta ulosteiden reaktio saadaan alenemaan riittävästi. Tämän seikan valaisemiseksi tutkittiin tuoreen naudan virtsan sekä naudan, hevosen, lampaan, sian ja kanan sonnan puskurikykyä titraamalla 10 ml virtsaa tai 10 g sontaa 0.1-normaalisella rikkihapolla ja seuraamalla pH:n muutoksia titrauksen aikana.

Kuukauden kuluessa talviruokintakauden aikana otettujen, pariakymmentä nautayksilöä edustavien 74 virtsanäytteen titrauskäyrät osoittivat yllättävän suurta vaihtelua. Eräissä tapauksissa eroavuudet olivat yksilöiden välisiä, mutta toisissa tapauksissa samojen yksilöiden näytteet poikkesivat toisistaan tavattomasti eri näytteenottokerroilla. Virtsan neutraloimiseen (pH 7) tarvittavan hapon määrä ei yleensä ylittänyt 30—40 milliekvivalenttia litraa kohti, mutta pH:n alentaminen 5.5:ksi vaati jo miltei kolminkertaisen annoksen, keskimäärin 86 ± 47 mekv./l.

Virtsan puskurikykyyn vaikuttavien seikkojen selvittämiseksi analysoitiin titratut virtsanäytteet tarkemmin. Kokonaistyppi määritettiin tavalliseen tapaan Kjeldahl-poltolla, ammoniakkityppi tislaamalla magnesiumoksidia käyttäen, kali mitattiin laimennetusta virtsasta suoraan SCHUHKNECHT-WAIBELin liekkifotometrilla ja karbonaatti sitomalla hapolla vapautettu hiilidioksidi bariumkarbonaatiksi. Seuraavat keskiarvot ja hajonnat antavat yleiskuvan aineistosta:

Tuoreessa naudan virtsassa oli keskimäärin
Fresh cattle urine contained on the average

kokonaistyppeä — *total N*	0.75 ± 0.34 %
ammoniakkityppeä — NH_3-N	5 ± 3 ‰ kok. typestä — *of tot. N*
kalia — K_2O	1.58 ± 0.41 %
hiilidioksidia — CO_2	0.14 ± 0.21 »
kuiva-ainetta — *dry matter*	7.34 ± 1.99 »
tuhkaa — *ash*	2.7 ± 0.7 »
pH	8.0 ± 0.5 »

Jos virtsan puskurikyvyn mittana pidetään hapon määrää, joka tarvitaan alentamaan virtsan pH 5.5:ksi, saadaan tutkittujen näytteiden puskuroitumisen ja muiden ominaisuuksien välille seuraavat kokonaiskorrelaatiokertoimet:

Puskurikyky — *Buffering capacity*	— kokonaistypen pitoisuus — *percentage of tot. N*	r = — 0.25 ± 0.04
»	— kuiva-aineen pitoisuus — *percentage of dry matter*	r = — 0.01 ± 0.12
»	— tuhkanpitoisuus — *percentage of ash*	r = + 0.13 ± 0.12
»	— kalinpitoisuus — *percentage of* K_2O	r = + 0.30 ± 0.12
»	— alkuperäinen pH-arvo — *initial pH-value*	r = + 0.69 ± 0.06
»	— hiilidioksidinpitoisuus — *percentage of* CO_2	r = + 0.85 ± 0.04

Näistä tuloksista ilmenee selvästi, että *tuoreen virtsan puskurikyky riippuu lähinnä virtsan hapolla vapautuvan hiilidioksidin pitoisuudesta*. Hiilidioksidi on virtsassa etupäässä bikarbonaatti-ionina, joka on vallitsevana hiilihapon anionina virtsan reaktiossa. On luonnollista, että virtsan puskurikyvyn ja alkuperäisen pH:n välillä on melko voimakas riippuvuus, koska virtsan karbonaatti-bikarbonaattisysteemi säätää myös sen reaktiota.

Koska virtsan puskurikyky vaihtelee niinkin paljon, että esimerkiksi pH 5.5:n saavuttamiseksi toisiin näytteisiin on lisättävä lähes 200 milliekvivalenttia happoa litraa kohti, kun taas toiset tarvitsevat vain alle 10 milliekvivalenttia samaan määrään, on selvää, että käytännössä on

vaikeata lisätä juuri sopivasti hapanta ainesta. Tämä seikka selittää myös osaltaan tähänastisissa virtsan säilytystutkimuksissa saadut ristiriitaiset tulokset.

Tuoreiden kiinteiden ulosteiden puskurikyky vaihtelee tutkittujen näytteiden mukaan vähemmän kuin virtsan. Naudan sonnan alkuperäinen pH oli 35 näytteessä keskimäärin 8.1 ± 0.15, siis suunnilleen sama kuin tuoreen virtsan. Mutta sonnan reaktion alentaminen pH 5.5:ksi vaati keskimäärin vain 43 ± 8 milliekvivalenttia happoa sontakiloa kohti.

Sian sonta tarvitsi pH:n alentamiseen 5.5.ksi suunnilleen yhtä paljon happoa kuin naudan, vaikka sian kiinteiden ulosteiden pH oli vain noin 6.5. Tämä johtunee siitä, että sian ulosteet ovat hienojakoisempaa ainesta kuin naudan. Lampaan suhteellisen kuivat ulosteet vaativat pH:n alentamiseen enemmän happoa kuin naudan, hevosen sonta taas on vähemmän emäksistä ja helpommin happameksi tehtävissä. On kuitenkin huomattava, että ruokinnan laatu vaikuttaa olennaisesti sonnan reaktioon ja puskurikykyyn. Yleensä näyttää ainakin naudan sonta olevan talviruokinnan aikana emäksisempää kuin laidunkautena.

c. *Superfosfaatin edellytyksistä lannan säilytykseen*

Superfosfaatti on suurimmaksi osaksi monokalsiumfosfaatin ja kipsin seosta, ja sen happamuus johtuu lähinnä monokalsiumfosfaatin happamuudesta sekä vähäisestä vapaan fosforihapon määrästä. Tutkittujen superfosfaattierien vesilietteen pH vaihteli 2.1—2.5 mitattuna lasielektrodilla. 0.1-normaalisella natriumhydroksidilla titrattuna 1 gramma superfosfaattia vaati noin 25 ml eli 2.5 milliekvivalenttia emästä neutraloituakseen pH 7:ksi. Noin 2 milliekvivalenttia emästä kohotti superfosfaattigramman pH:n 5.5:ksi.

Jos silloin, kun superfosfaattia sekoitetaan virtsaan tai sontaan, tapahtuu tavallinen neutraloitumisreaktio, voidaan edellä saatujen arvojen perusteella laskea, että tuoreen naudan virtsan pH:n alentamiseksi pH 5.5:ksi tarvitaan keskimäärin 4.5 % superfosfaattia virtsan määrästä ja vastaavaan tarkoitukseen naudan sonnan ollessa kysymyksessä 2.3 % superfosfaattia. Naudan lanta, jossa on 30 % virtsaa ja 70 % sontaa, vaatii tämän mukaan noin 3 % superfosfaattia saavuttaakseen reaktion pH 5.5.

pH 5.5 on edellä valittu rajareaktioksi sen vuoksi, että sekä virtsaaineen ammonisoituminen että ammoniakin haihtuminen on varmasti hyvin hidasta tässä reaktiossa. Mutta tuoreiden ulosteiden pH:n alentaminen tähän arvoon ei riitä varmistamaan typen säilymistä palamisen aikana. Tosin monien mikro-organismien toiminta hidastuu jossain

määrin jo pH 6:n alapuolella, mutta toiset lajit, etenkin homeet, pystyvät kasvamaan voimakkaasti vieläkin happamemmassa, ja niiden toiminnan tuloksena saattaa lannan ja virtsan pH päästä vähitellen kohoamaan. Tämän takia on tärkeätä, että lannan säilytykseen käytetty hapan aines on puskurikykyistä.

Säilytysaineen puskurikyvyn merkitystä havainnollistavat seuraavan kokeen tulokset (taulukko 4). Tuoreen naudan virtsan reaktio järjestettiin pH 6:ksi, pH 5.5:ksi tai pH 5:ksi käyttämällä rikkihappoa, fosforihappoa tai fosforihappoa ja kipsiä.

Virtsaerät olivat 200 ml, ja koeastioina oli 250 ml:n dekantterilaseja. Virtsa siirrostettiin ½ ml:lla käynyttä virtsaa. Haihtunut vesi korvattiin joka toinen päivä. Koeajan päättyessä määritettiin virtsanäytteiden kokonaistyppi, jonka perusteella laskettiin typen häviöt kokeen aikana.

Taulukko 4. Happamen säilytysaineen puskurikyvyn merkitys

Table 4. Importance of the buffering effect of acid preservatives

Käsittely *Treatment*	Virtsan pH — *pH of urine* vrk. — *days* 0	1	3	6	26	Typen häviö % 26 vrk:ssa *Loss of N, pct. within 26 days*
1. 0	7.9	8.2	8.5	8.8	8.1	74
2. H_2SO_4 5-n 2 ml	6	7.1	7.7	8.9	7.9	61
» 2.5 ml	5.5	6.8	7.4	8.9	8.0	61
» 3 ml	5	6.2	6.8	8.4	8.3	52
3. H_3PO_4 3-n 10 ml	6	6.4	6.6	6.6	7.1	0
» 12 ml	5.5	6.1	6.3	6.4	7.0	0
» 15 ml	5	5.6	5.7	5.7	6.7	0
4. H_3PO_4 3-n 10 ml + $CaSO_4$ 2.5 g	6	6.0	6.1	5.9	6.1	0
» 12 ml + 3.7 g	5.5	5.8	5.7	5.5	5.6	0
» 15 ml + » 5 g	5	5.4	5.2	5.1	5.1	0

Heikosti puskuroiva rikkihappo ei ole kyennyt estämään virtsan pH:n kohoamista käymisen aikana. Fosforihappo on ollut huomattavasti tehokkaampi, ja kipsi on vielä parantanut sen vaikutusta. On kuitenkin otettava huomioon, että fosforihappoa tarvittiin rikkihappoon verrattuna kolminkertainen määrä, ennen kuin päästiin samaan alkureaktioon.

Superfosfaatti on puskurikyvyltään ilmeisesti lähellä edellisen kokeen viimeistä jäsentä, fosforihapon ja kipsin seosta. Mutta jos sillä onkin tehokkaan säilytysaineen edellytykset, niin sitä myös tarvitaan verraten runsaasti, jotta virtsan pH saadaan alenemaan riittävästi. Kun tuoreeseen virtsaan sekoitettiin superfosfaattia ja seurattiin pH:n muutoksia virtsan käydessä laboratorion lämpötilassa, todettiin seuraavaa:

Superfosfaattia lisätty *Superphosphate added*	Virtsan pH — *pH of urine* 1 vrk.	4 vrk.	19 vrk.— *days*
0 %	8.2	8.7	9.4
1 %	7.2	8.5	9.4
2 %	6.7	6.6	7.9
3 %	6.5	6.4	7.4
4 %	6.2	6.4	7.2
5 %	5.9	5.8	7.0

5 % superfosfaattia virtsan painosta on käytännössä yli puoli kiloa nautaa kohti päivässä, mutta sekään ei ole tässä tapauksessa riittänyt pitämään virtsan pH:ta jatkuvasti tarpeeksi matalana. Toisissa kokeissa saatiin 5 %:llakin superfosfaattia melko hyviä tuloksia, mutta toisissa tapauksissa ei edes 7.5 % riittänyt estämään pH:n kohoamista. Eroavuudet johtuvat tietenkin virtsan koostumuksen vaihteluista ja osoittavat, miten vaikeata on käytännössä ilman analyysitietoja valita sopivaa säilytysaineen määrää.

Näissä kokeissa ovat olosuhteet olleet typen säilymisen kannalta hyvinkin epäedulliset, sillä virtsa on ollut vain kellonlasilla peitetyissä avoimissa astioissa, vieläpä verraten ohuena kerroksena. Tällöin kasvoi kaikkiin superfosfaattia sisältäviin astioihin nopeasti paksu homeketto, jonka toiminnan vaikutuksesta virtsan pH on kohonnut paljon nopeammin, kuin tulisi kysymykseen esimerkiksi käytännön olosuhteissa, jolloin virtsa säilytetään kaivossa ja sen vapaa pinta on suhteellisen pieni tilavuuteen verrattuna. Niinpä saadaankin paljon parempia tuloksia, kun kokeet suoritetaan käyttämällä tiivistulppaisia pulloja, joissa homeitten kasvumahdollisuudet ovat tuuletuksen puutteen takia heikot. Tällaisen kokeen tulokset esitetään taulukossa 5.

100 ml tuoretta virtsaa mitattiin patenttikorkkisiin pulloihin, joihin superfosfaatti lisättiin. Lämpötila oli virtsa-aineen käymisen optimi, + 30°, ja koeaika oli 1 kk. Lopussa määritettiin pH ja ammoniakkityppi. Alkuperäisessä virtsassa oli 0.68 % kokonaistyppeä ja 0.04 % ammoniakkityppeä.

Taulukko 5. Superfosfaatilla säilötyn virtsan typen ammonisoituminen

Table 5. Decomposition of urea in urine preserved with superphosphate

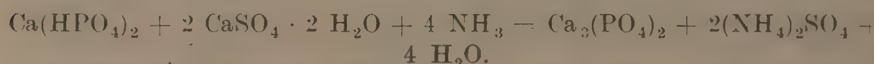
Superfosfaattia *Superphosphate*	pH alussa *initial*	pH lopussa *at end*	NH_3—N%	Ammonisoitunut-N % *of N ammonified*
1. 0 %	8.2	8.7	0.57	83
2. 1 »	6.8	8.0	0.61	89
3. 2 »	6.5	6.7	0.08	6
4. 5 »	5.9	5.5	0.06	3
5. 7.5 %	5.5	5.1	0.04	0
6. 10 %	5.0	4.4	0.05	1

Superfosfaatti on tässä kokeessa pystynyt tehokkaasti estämään pH:n kohoamisen pienintä määrää lukuunottamatta. Samalla on myös virt-

san typen ammonisoituminen estynyt kaikissa koejäsenissä, joiden reaktio on pysynyt pH 6.8:n alapuolella. Koska näissä ei ollut ammoniakkityppeä, ei mitään typen häviötä tapahtunut, vaikka kokeen lopussa haihdutettiin suodatinpaperiin imeytetyt virtsanäytteet kuiviin huoneen lämpötilassa. Ensimmäisen koejäsenen typestä haihtui samassa käsittelyssä 90 % ja toisen 70 %.

Superfosfaatilla näyttää vallitsevasta pH:sta riippumatta olevan kykyä sitoa jonkin verran ammoniakkityppeä, koska edellisen kokeen toisessa jäsenessä typen häviöt virtsan kuivuessa olivat melkoista pienemmät kuin ensimmäisessä. Tämän havainnon ei kuitenkaan tarvitse olla ristiriidassa ammoniakin haihtumisen yleisten lakien kanssa: ammoniakin haihtuessa virtsasta pH alenee, kunnes saavutetaan tilanne, jossa superfosfaatin sulfaatti-ionien kanssa reagoinut ammoniakki ei enää dissosioidu niin paljon, että vapaata ammoniakkia voisi haihtua.

Vastaavalla tavalla selittyy superfosfaatin kyky sitoa ammoniakkityppeä erilaisista ammoniumsuolaliuoksista. Ilmiö esitetään tavallisesti reaktiona:



$$Ca(HPO_4)_2 + 2\ CaSO_4 \cdot 2\ H_2O + 4\ NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 4\ H_2O.$$

Tämän mukaan voidaan laskea, että 1 kg 18 % superfosfaattia sitoo noin 70 grammaa ammoniakkityppeä. Näin ei kuitenkaan ole laita käytännössä, ei edes silloin, kun on kysymys puhtaista ammoniakki- tai ammoniumsuolaliuoksista. MIDGLEYN ja WEISERIN (1937) kokeissa sitoi 1 kg 16 % superfosfaattia vain 38 g ammoniakin ja 30 g ammoniumkarbonaatin typpeä.

Jonkin verran parempiin tuloksiin kuin amerikkalaiset tutkijat päästiin, kun haihdutettiin vesihauteella kuiviin 20 ml ammoniakki- ja ammoniumkarbonaattiliuoksia, joihin oli lisätty 1 g superfosfaattia. Haihdutusjäännös uutettiin tislatulla vedellä Kjeldahl-pulloon ja tislattiin tekemällä liuos emäksiseksi natriumhydroksidilla. Tällä tavoin todettiin superfosfaatin sitovan kiloa kohti keskimäärin

45 g 0.5-normaalisen ammoniakkiliuoksen typpeä,

40 g typpeä liuoksesta, joka oli 0.5-normaalista ammoniakin suhteen ja jossa oli lisäksi 1 % kaliumbikarbonaattia, sekä

55 g 0.5-normaalisen ammoniumkarbonaattiliuoksen typpeä, kun liuoksessa oli lisäksi 1 % kaliumbikarbonaattia.

Mahdollisesti kuumentaminen on parantanut superfosfaatin tehoa edistäessään liukenemista, mutta sekään ei ole kohottanut superfosfaatin typen sitomiskykyä teoreettisen arvon veroiseksi.

Jos virtsan typenpitoisuuden oletetaan olevan 0.7 %, riittää edellä esitetyn teoreettisen arvon mukaan laskettuna 10 % superfosfaattia virtsan määrästä, ja kokeissa saatujen arvojen perusteella 13—17 %.

sitomaan virtsan typen, vaikka se olisi kokonaan ammoniakkityppenä. Koska naudan virtsan tuotto on keskimäärin 10—15 litraa vuorokaudessa, tarvittaisiin täydellisesti ammonisoituneen typen sitomiseen edellisen mukaan 1—2.5 kg superfosfaattia päivittäin.

d. *Superfosfaatti ulosteiden typen säilyttäjänä laboratoriokokeiden valossa*

Maatalouskoelaitoksen maanviljelyskemian ja -fysiikan osastolla suoritettujen lannan kemiallista säilytystä koskevien tutkimusten yhteydessä selvitettiin myös superfosfaatin käyttökelpoisuutta lannan typen häviöiden estäjänä. Kokeita voitiin suorittaa vain laboratorion olosuhteissa, eivätkä niiden tulokset tietenkään ole ilman muuta sovellettavissa käytäntöön. Koska ne kuitenkin antavat jonkinlaista selvyyttä kysymykseen, jonka analyyttinen seuraaminen on suuremmassa mittakaavassa hyvin hankalaa, esitetään seuraavassa muutamia tyypillisten koesarjojen tuloksia.

Taulukossa 6 esitetään tulokset virtsan säilytyskokeesta, jossa 100 ml tuoretta virtsaa sai käydä neljä viikkoa kellonlasein peitetyissä 250 ml:n dekantterilaseissa huoneen lämpötilassa, siis typen haihtumiselle erittäin edullisissa olosuhteissa.

Taulukko 6. Superfosfaatti virtsan typen säilyttäjänä
Table 6. Superphosphate as preservative of urine nitrogen

Superfosfaattia *Superphosphate*	Kokeen alussa *Initial*		Kokeen lopussa *At end*			
	CO_2 g/l	pH	pH	tot. N %	NH_3-N %	N-häviö % *loss of N*
1. 0 %	4.4	8.6	9.0	0.31	0.21	58
2. 5 %	1.3	6.3	8.5	0.56	0.27	24
3. 7.5 %	1.0	5.4	8.4	0.61	0.24	18
4. 10 %	1.1	4.9	6.6	0.72	0.16	3

Tovborg Jensenin (1928) mukaan säilytysaineen arvo riippuu siitä, miten täydellisesti se kykenee ajamaan karbonaatin virtsasta. Sen vuoksi määritettiin eri koejäsenten karbonaatinpitoisuus yön yli seisseistä näytteistä: 5 % superfosfaattia on ollut miltei yhtä tehokas karbonaatin karkoittajana kuin suuremmat määrät. Virtsan pH on tässä koejäsenessä alentunut kuitenkin vain pH 6.3:ksi ja ennen pitkää kohonnut emäksen puolelle. Samoin on käynyt kolmannessa koejäsenessä, vaikka sen pH oli aluksi 5.4. Virtsan happamena pitäminen vaati tässä kokeessa 10 % superfosfaattia, ja silloin estyivät typen häviötkin käytännöllisesti katsoen kokonaan. Pienemmätkin superfosfaatin määrät ovat kuitenkin

hidastaneet typen häviötä huomattavasti: 7.5 % superfosfaattia noin kolmannekseen ja 5 % ainakin puoleen siitä, mitä häviöt olivat ilman säilytysainetta.

Tämän tapaisissa kokeissa, joissa superfosfaattia lisättiin pelkkään virtsaan, riippui kokeen tulos olennaisesti siitä, sekoitettiinko virtsaa silloin tällöin, vai saiko superfosfaatti laskeutua koeastian pohjaan. Edellisessä tapauksessa, jolloin superfosfaatti pääsi jatkuvasti reagoimaan, olivat tulokset aina huomattavasti paremmat kuin jälkimmäisessä. Jos superfosfaattia halutaan käyttää virtsakaivoon kerätyn nesteen typen säilyttäjänä, on siis huolehdittava, että pohjasakkaa aika ajoin sekoitetaan.

Kun virtsa on otettava talteen olkikuivikkeita käyttäen, on sen typen häviöiden estäminen paljon vaikeampaa kuin virtsakaivoon koottaessa. Superfosfaattiin ja sen kaltaisiin aineisiin kiinnitetäänkin huomiota ennen kaikkea olkikuivikkeiden säilytystehon parantajana. Laboratoriokokeet, joissa tutkittiin superfosfaatin vaikutusta olkijauhoon imeytetyn virtsan typen säilyvyyteen, antoivat yleensä melko positiivisia tuloksia. Eräässä tyypillisessä tällaisessa kokeessa tehdyt havainnot selviävät taulukosta 7.

4 g olkijauhoa oli punnittu Kjeldahl-pulloon ja kostutettu 10 ml:lla 1.5 % virtsa-aineliuosta, jossa oli 1 % kaliumbikarbonaattia. Ennen kostuttamista oli olkijauhoon sekoitettu punnitut määrät superfosfaattia. Pullot pidettiin 35°:ssa, aluksi kaksi viikkoa suljettuna tulpin, sitten toiset kaksi viikkoa dekantterilasein suojattuna. Kolmannen viikon lopulla lisättiin 5 ml tislattua vettä kaikkiin koejäseniin. Analysointi suoritettiin neljännen viikon lopussa.

Taulukko 7. Superfosfaatin vaikutus olkijauhoon imeytetyn virtsa-aineliuoksen typen häviöihin palamisen aikana

Table 7. Effect of superphosphate on the loss of nitrogen from urea solution absorbed in straw meal

Superfosfaattia % liuoksesta *Superphosphate % of solution*	pH alussa *initial*	pH lopussa *at end*	Tot. N mg jälellä *recovered*	N-häviö % *loss of N*	Olki *Straw*
1. 0	8.1	9.1	42.2	53	Tummanruskeaa *Dark brown*
2. 2.5	6.2	7.8	61.9	30	Ruskehtavaa, homehtunutta *Brownish, moldy*
3. 5	5.9	6.5	79.2	11	—»—
4. 7.5	5.2	5.9	84.2	5	—»—
5. 10	4.7	5.4	89.0	0	Harmahtavaa, homehtunutta *Greyish, moldy*

Superfosfaatti on tässä, kuten muissakin kokeissa edistänyt tavattomasti homeitten kasvua, ja mahdollisesti näitten aiheuttama typen bio-

loginen pidättyminen on osaltaan ollut vähentämässä typen häviötä. Oljen humifioituminen ei ole estynyt muissa kuin viidennessä koejäsenessä. Käytännössä oljen palaminen voi kuitenkin olla heikompaa, jos tunkio on tiiviiksi poljettu ja homeitten runsas kasvu siten estetty: happamessa massassa eivät bakteerit viihdy eikä anaerobista hajoitusta siis tapahdu ainakaan riittävästi. Tällöin voi runsaasti olkea sisältävä superfosfaattilanta olla syynä typen biologiseen pidättymiseen peltomaassa. Teoreettisesti laskien tätä ei kuitenkaan tarvitse pelätä, ellei ole käytetty enemmän kuin 30 % olkea virtsan määrästä, eikä palamista ole päässyt tapahtumaan.

Kun virtsa otetaan talteen yhdessä sonnan kanssa, sonnan puskurikyky vähentää melkoisesti superfosfaatin tehoa, eikä superfosfaatti tavallisesti pääse sekoittumaan kunnollisesti virtsaan. Mutta lantaan muodostuu kuitenkin happamia pesäkkeitä, joissa typpi säilyy, niin että tulokset ovat ainakin jonkin verran paremmat kuin ilman superfosfaattia. Laboratoriokokeissa, joissa kuivikkeina oli olkisilppua, superfosfaatti toimi melko tehokkaasti, kuten esimerkiksi taulukossa 8 esitetyn kokeen tuloksista ilmenee.

Koeastioina olivat 500 ml:n Kjeldahl-pullot, joihin punnittiin 20 g lantaa. Siinä oli 70 % tuoretta naudan sontaa, johon oli sekoitettu 30 % tuoretta naudan virtsaa sekä 5 % olkisilppua ulosteiden painosta. Pulloihin lisättiin punnitut määrät superfosfaattia, joka ravistettaessa sekoittui verraten helposti kosteaan massaan. Koeaika oli neljä viikkoa, koelämpötila + 35° C. Massassa oli aluksi typpeä 90 mg pulloa kohti.

Taulukko 8. Superfosfaatti olkilannan typen säilyttäjänä

Table 8. Superphosphate as preservative of nitrogen in straw manure

Superfosfaattia % lannan painosta *Superphosphate % of weight of manure*	pH		Tot. N mg jälellä *recovered*	N-häviö % *loss of N*
	alussa *initial*	lopussa *at end*		
1. 0	8.3	9.1	60	34
2. 2.5	7.8	7.2	64	29
3. 5	5.4	5.7	80	12
4. 7.5	4.9	6.0	82	10

Eri koejäsenten pH-arvot eivät ole täysin odotusten mukaiset, mikä johtuu siitä, että superfosfaatti on sekoittunut lantaan epätasaisesti. 2.5 % superfosfaattia ei ole vielä riittänyt parantamaan paljonkaan typen säilyvyyttä, mutta jo 5 %:lla on saatu typen häviö alenemaan kolmannekseen ensimmäisen koejäsenen tappioista.

Taulukossa 9 esitetyt koetulokset antavat jonkinlaisen käsityksen superfosfaatin tehokkuudesta typen häviöiden estäjänä turvepehkuun ja pelkkään olkisilppuun verrattuna.

Koeastioina olivat patenttikorkkiset 0.6 litran tölkit. 400 g massaa, jossa oli 40 % tuoretta naudan virtsaa ja 60 % tuoretta naudan sontaa, sekä tarpeellinen määrä eri kuivikkeita sullottiin tölkkeihin melko tiiviisti. Pinnalle asetettiin pieni dekantterilasi, jossa oli 10 ml 1-normaalista rikkihappoa ja tölkit suljettiin. 6, 10 ja 16 viikon kuluttua titrattiin dekantterilaseissa ollut happo ja sen perusteella laskettiin ammoniakin haihtuminen massasta.

Taulukko 9. Erilaisten kuivikkeiden vaikutus ammoniakkitypen haihtumiseen lannasta

Table 9. Effect of various litters on volatilization of ammonium nitrogen from manure

Käsittely *Treatment*	Ammoniakkityppeä haihtunut mg *Ammonium nitrogen volatilized mg.*			
	0—6	6—10	10—16	0—16
	viikossa — *within weeks*			
1. Ei kuivikkeita — *No litter*	60	91	59	210
2. 10 % olkisilppua — *cut straw*	24	29	22	75
3. 5 % turvepehkua — *peat moss*	10	15	13	38
4. 5 % olkisilppua + 3.5 % superfosfaattia — 5 % *cut straw* + 3.5 % *superphosphate*	0	0	0	0

Koeolosuhteet olivat typen säilymisen kannalta edulliset, ja ammoniakin haihtuminen olikin yllättävän vähäistä: ensimmäisen koejäsenen ammoniakin häviö, 210 mg, vastaa vain 12 % kokonaistypestä. Avoimista astioista ja löyhemmästä massasta tappiot olisivat varmasti olleet moninkertaiset etenkin kahdessa ensimmäisessä koejäsenessä. On mielenkiintoista todeta, että pelkkä olki saattaa melkoisesti vähentää ammoniakkitypen haihtumista. Osittain tähän lienee syynä typen biologinen pidättyminen mikrobiainekseen, osittain suhteellisen anaerobisissa olosuhteissa muodostuneet orgaaniset hapot, jotka ovat alentaneet olkilannan pH:ta. Turvepehku on tietenkin ollut olkea tehokkaampaa, mutta vain oljen ohella käytetty superfosfaatti on estänyt ammoniakkitypen haihtumisen täydellisesti.

Edellä esitettyjen sekä muiden maatalouskoelaitoksen maanviljelyskemian ja -fysiikan osastolla suoritettujen kokeitten perusteella voidaan todeta, että *superfosfaatti pystyy epäedullisissakin olosuhteissa vähentämään huomattavasti lannan ja virtsan typen häviötä sekä säilytyksen että levityksen aikana. Pienet superfosfaatin määrät eivät kuitenkaan vaikuta, vaan tarvitaan ainakin 5—7.5 % superfosfaattia virtsan määrästä, jos virtsa otetaan erikseen talteen virtsakaivoon.* Myös saksalaiset tutkijat ovat tulleet samaan tulokseen: NEHRING (1939) suosittaa 7.5 %, GABRIEL (1939) 4—5 % ja SCHATTNER (1940) 6 % superfosfaattia virtsan painosta. *Jos taas sonta ja virtsa otetaan yhdessä talteen olkikuivikkeita käyttäen, tarvitaan suhteellisesti enemmän superfosfaattia. 3.5—5 % superfosfaattia lannan painosta estää typen häviöt tyydyttävästi ainoastaan siinä tapauk-*

sessa, että lannan hoito on huolellista ja multaus seuraa välittömästi levitystä. Amerikkalaiset suosittavat suunnilleen samoja määriä eli noin 1—1½ kg superfosfaattia nautaa kohti päivässä, mutta tähdentävät, ettei lanta saa päästä kuivumaan, jos halutaan tällaisin määrin säilyttää lannan typpi (MIDGLEY ja WEISER 1937, SALTER ja SCHOLLENBERGER 1939).

e. *Kannattaako käyttää superfosfaattia lannan typen säilyttämiseen*

Huolimatta siitä, että superfosfaatilla on yleensä saatu melko hyviä tuloksia lannan säilytyskokeissa, sen käyttö typen konservoimiseen ei kuitenkaan ole yleistynyt. Tämä johtunee lähinnä siitä, että superfosfaattia tarvitaan tähän tarkoitukseen siksi runsaasti, että sen käytön lasketaan tulevan kannattamattomaksi.

Jos tuoreisiin ulosteisiin on lisätty 5 % superfosfaattia, joutuu peltoon 20 lantatonnin mukana yli 1 000 kg superfosfaattia hehtaaria kohti. Joissakin tapauksissa tällainen voimakas fosforiperuslannoitus on hyvinkin edullinen, mutta useimmiten halutaan jakaa tilalla käytettävä fosfori tasaisemmin eri peltolohkoille. Huolellisella lannanhoidolla riittää pienempikin superfosfaatin määrä varmistamaan typen tyydyttävän säilymisen, ja silloin tuottaa fosforilannoitteiden jakaminen vähemmän hankaluuksia. Lantatonnin mukana annettavan superfosfaatin määrää ei kuitenkaan voitane vähentää alle 35—40 kg:n.

Edellä jo todettiin, että karjanlannan niukan fosforinpitoisuuden takia on syytä käyttää sen ohella myös fosfaattilannoitteita, jotta päästäisiin kasvien tarvetta vastaavaan ravinteiden tasapainoon. Ravinteiden optimaalisen keskinäisen suhteen saavuttamiseksi arvioitiin tarvittavan 10—20 kg superfosfaattia lantatonnia kohti. Tällainen määrä ei kuitenkaan riitä estämään typen häviöitä lannan säilytyksen ja levityksen aikana, vaan sitä tarkoitusta varten superfosfaattia on lisättävä enemmän kuin ravinteiden tasapaino edellyttää.

Kun superfosfaatilla konservoidaan erikseen talteen otettua virtsaa, ravinteiden keskinäinen suhde muodostuu erittäin suotuisaksi. Tuoreessa naudan virtsassa todettiin olevan keskimäärin 0.75 % typpeä ja 1.6 % kalia. Fosforia ei naudan virtsassa ole juuri ollenkaan, joten sellaisenaan se on pelkkä typpi- ja kalilannoite. Huonosti hoidetusta virtsasta on tavallisesti suurin osa typestäkin haihtunut. Jos virtsa on otettu talteen käyttämällä 7.5 % superfosfaattia, on virtsassa suunnilleen 1.5 % fosforihappoa ja, mikäli typpi on säilynyt, ravinteiden keskinäinen suhde tulee olemaan $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 2 : 2$ eli miltei sama kuin perunalle ja juurikasveille suositetussa Y-lannoksessa. Jos virtsa on säilytetty tiiviissä kaivossa tai riittävän paksun öljykerroksen suojaamana ja superfosfaattia sekoitetaan käyneeseen virtsaan vasta levityksessä uhkaavien

typen häviöiden estämiseksi, tarvitaan todennäköisesti suunnilleen 15 % superfosfaattia, jotta ammoniakkityppi olisi turvassa haihtumiselta. Tämä määrä kohottaa virtsan fosforin pitoisuuden siksi suureksi, että yleensä on edullisempaa käyttää käyneen virtsan pH:n alentamiseen happamempia aineita.

Jos tarkastellaan superfosfaatin kannattavuutta lannan typen säilyttämiseen kustannusten kannalta, on todettava, että 50 kilolla superfosfaattia, joka maksaa suunnilleen 280 markkaa, voidaan teoreettisesti laskien sitoa enintään 3.5 kiloa typpeä, jonka raha-arvo on noin 200 markkaa. Käytännössä ei päästä koskan näin hyvään tulokseen, vaan on laskettava, että *50 kilolla superfosfaattia voidaan säilyttää tuskin 2 kiloa typpeä*, joka on arvoltaan alun toista sataa markkaa.

Menetelmä ei tietenkään voisi kannattaa, ellei superfosfaatin lannoitusarvo olisi vähentämässä typen konservoimiskustannuksia. Tosin amerikkalaiset tutkijat (Salter ja Schollenberger 1939) väittävät, että superfosfaatin fosfori muuttuu lannan seassa vaikeammin liukenevaan muotoon ja menettää siten tehoaan jopa siinä määrin, että sen lannoitusarvon alenemisen lasketaan vastaavan typen säästymisestä saatua hyötyä. Meikäläisissä verraten happamissa maissa ei kuitenkaan tarvinne pelätä superfosfaatin liukenevuuden huononemista. Tutkimuksen kolmannessa osassa esitetyt koetulokset valaisevat tarkemmin tätä kysymystä.

Edellä esitetyn perusteella voidaan todeta, että jos tilalla käytetään runsaasti fosfaattilannoitteita, kannattaa osa niistä antaa karjanlannan seassa superfosfaattina. Typpitalouden kannalta on edullisinta säilöä virtsa erikseen superfosfaatilla, jolloin sonnan typen säilyttämisestä ei tarvitse huolehtia. Kun ulosteet on pakko ottaa talteen yhdessä olkikuivikkeita käyttäen, tulos on tavallisesti huonompi, mutta silloinkin superfosfaatti parantaa huomattavasti typen säilymistä. *On kuitenkin muistettava, ettei superfosfaatti ole sellainen ihanteellinen säilytysaine, joka tekisi mahdolliseksi esimerkiksi kannattavan lannan ja virtsan talvilevityksen. Superfosfaatti toimii sitä tehokkaammin, mitä huolellisemmin lantaa hoidetaan.*

3. Karjanlannan seassa annetun superfosfaatin fosforin käyttökelpoisuudesta

Sekä Ruotsissa että Amerikassa on viime aikoina suositettu superfosfaatin antamista karjanlantaan sekoitettuna etenkin happamille maille, joihin monokalsiumfosfaatti muuten pidättyy nopeasti (Franck 1939, Aslander 1940, Midgley ja Dunklee 1945). Kokeissa, jotka ovat johtaneet tähän tulokseen, on superfosfaatti tavallisesti sekoitettu lan-

taan juuri ennen käyttöä. Esimerkiksi ÅSLANDER kehoittaa levittämään superfosfaatin lantakuormaan kerroksittain tai jo pellolle hajoitetulle lannalle.

Tällä tavoin saadut tulokset eivät kuitenkaan ole ilman muuta sovellettavissa siihen tapaukseen, että superfosfaatti on sekoitettu tuoreisiin ulosteisiin ja saanut koko palamisen ajan olla lannan ainesosien vaikutuksen alaisena. Tällaisen superfosfaatin kohtalo on toistaiseksi ollut etupäässä arvailun varassa, sillä kysymystä on tutkittu hyvin vähän. TOTTINGHAM ja HOFFMAN (1913) tosin totesivat, että lantaan sekoitetun happamen fosfaatin liukenevuus huononi huomattavasti lannan palaessa, mutta heidän analyysitekniikkansa oli sikäli puutteellinen, että he määrittivät kokeissaan vain eri uuttonesteisiin liuenneen kokonaisfosforin. TOTTINGHAMin ja HOFFMANin astiakokeissa osoittautui lantaan juuri ennen käyttöä sekoitettu monokalsiumfosfaatti paremmaksi fosforin lähteeksi ohralle kuin samanlaiseen lantaan ennen sen palamista sekoitettu vastaava määrä. Edellinen oli kuitenkin jälkivaikutukseltaan hiukan huonompi, mutta ei niin paljon, että sen kokonaisvaikutus olisi jäänyt heikommaksi.

Äskettäin amerikkalaiset (MCAULIFFE, PEECH ja BRADFIELD 1949) ovat julkaisseet mielenkiintoisen isotoopeilla suoritetun tutkimuksen, jossa astiakokein selvitetään kasvien fosforin ottoa mm. superfosfaatista sekä lantaan ennen palamista ja juuri ennen käyttöä sekoitetusta superfosfaatista. Valitettavasti koe on sikäli huonosti järjestetty, että eri koejäsenten saamat fosforin määrät ovat erilaiset, toisten 1½—2-kertaiset toisten annoksiin verrattuna. Kokeen tuloksista selviää kuitenkin, että kasvit olivat kyenneet käyttämään paremmin hyväkseen superfosfaattia, joka oli sekoitettu lantaan jo ennen palamista, kuin ilman lantaa maahan lisättyä superfosfaattia; edellisestä kasvit ottivat fosfaattia 15.6 lb/A, jälkimmäisestä 11.3 lb/A. Maa oli heikosti hapanta hiesua, pH 6.2. Koe ei anna selvää käsitystä siitä, onko kasvien helpompi ottaa ennen palamista vai sen jälkeen lantaan sekoitettua superfosfaattia.

Eräät tutkijat olettavat lannan estävän superfosfaatin pidättymistä maahan osittain sen takia, että superfosfaatin fosfori muuttuu mikrobien orgaanisiksi yhdisteiksi joko palamisen aikana tai maassa (MIDGLEY ja DUNKLEE 1945). Aikaisemmin suoritetut tutkimukset (KAILA 1949) osoittavat kuitenkin, että superfosfaatin fosforin biologinen pidättyminen on melko vähäistä, vaikka käytettäisiin runsaastikin olkikuivikkeita. Sen sijaan näidenkin tutkimusten yhteydessä oli selvästi todettavissa superfosfaatin fosforin liukenemisen huononeminen lannan pH:n kohotessa palamisen aikana.

Koska kirjallisuudessa on niinkin vähän tietoja eri tavoin annetun superfosfaatin fosforin käyttökelpoisuudesta, suoritettiin laajahko laboratoriokoe tämän kysymyksen valaisemiseksi. Koe järjestettiin seuraavasti:

Pieniin maljoihin pannittiin 10 gramman eriä tuoretta naudan lantaa, jossa oli 70 % sontaa ja 30 % virtsaa sekä olkijauhoa 10 % koko massan painosta. Osaan sekoitettiin 5 % superfosfaattia kokeen alussa, toisiin sama määrä viiden kuukauden palamisen jälkeen ja kolmas erä jätettiin ilman fosfaattia. Näytteet saivat palaa kellonlasein peitettyinä huoneen lämpötilassa. Haihtunut vesi korvattiin. Palamisajan päätyttyä sekoitettiin lanta, superfosfaattilanta, palaneeseen lantaan lisätty superfosfaatti sekä vastaava määrä pelkkää superfosfaattia puoleen kiloon tuoretta savimultaa, hiekkamultaa ja urpasavea. Maat sullottiin lasitölkkeihin, jotka suljettiin tavallisin tulpin. Kokeeseen kuului myös lannoittamaton jäsen. Kutakin oli kaksi kerrannaista. Vuorokauden, kahden viikon ja kahden kuukauden muhituksen jälkeen otettiin kustakin tölkistä näyte, joka analysoitiin sekä tuoreena että ilmakuivana. Maanäytteistä määritettiin veteen ja 0.5-normaaliseen etikkahappoon liukeneva fosfori.

Uuttonesteiksi valittiin vesi ja etikkahappo sen perusteella, että edellisen avulla saadaan käsitys superfosfaatin monokalsiumfosfaatin kaltaisten yhdisteiden fosforin säilymisestä maassa, ja jälkimmäinen taas, joka ei liuota sanottavasti raudan sitomaa fosforia (GHANI ja ALEEM 1943), ilmoittaa, paljonko superfosfaatin fosforista välttää pidättymisen maan seskvioksideihin.

Kokeen tulokset esitetään taulukoissa 10 ja 11. Superfosfaatista liuenneen fosforin määrä on laskettu vähentämällä pelkällä superfosfaatilla lannoitetun maan uuttoarvoista lannoittamattoman maan vastaava arvo tai vähentämällä karjanlannalla ja superfosfaatilla lannoitettujen koejäsenten fosforin määristä vastaava vain karjanlannalla lannoitetun koejäsenen antama tulos. Isotoopeilla suoritetut kokeet (MCAULIFFE & al. 1949) ovat osoittaneet, ettei tämä menetelmä ole täysin oikea, jos halutaan saada selville, paljonko superfosfaatin fosforia on kulloinkin liuennut. Mutta kasvintuotannon kannalta on samantekevää, ottaako kasvi fosforinsa lannoitteesta vai maasta: pääasia on, paljonko käyttökelpoista fosforia on tarjolla. Näin laskettuja tuloksia voidaan siis pitää tarkoitustaan vastaavina, mikäli tällaiset uuttomenetelmät antavat todenmukaisen kuvan fosforin käyttökelpoisuudesta.

Kullakin analysointikerralla määritettiin maitten pH ilmakuivien näytteiden vesilietteestä. Reaktion vaihtelut olivat hyvin pienet kokeen aikana. Superfosfaatilla lannoitettujen koejäsenten pH oli käytännöllisesti katsoen sama kussakin maalajissa, joten fosfaatin liukenevuuserot eivät johdu maan erilaisesta reaktiosta.

Koemaat oli pyritty valitsemaan siten, että ne edustaisivat erilaisia fosforin pidättymistyyppejä. Hiekkamulta, joka oli runsaasti kalkittu, pidättää fosforin lähinnä kalsiumin yhdisteiksi. Hapan urpasavi sisältää runsaasti rautaa ja aluminiumia ja sitoo fosforin näiden ainesosiensa avulla. Heikosti hapan savimulta taas pidättänee fosfaattia etupäässä savimineraaleihinsa tai kalsiumin välityksellä.

Analyysitulokset ovatkin selitettävissä näiden fosfaatin pidätysmekanismien perusteella. Hiekkamullassa superfosfaatin monokalsiumfos-

Taulukko 10. Karjanlannan vaikutus superfosfaatin veteen liukenevan fosforin määrään erilaisissa maissa

Table 10. Effect of manure on the solubility of superphosphate phosphorus in water from various soils

	Veteen liukenevaa P_2O_5 — *soluble in water*											
	tuoreissa näytteissä *in fresh samples*						ilmakuivissa näytteissä *in air-dried samples*					
	mg/kg [1])			suht. määrä *relative value*			mg/kg [1])			suht. määrä *relative value*		
	muhitusaika vrk. *incubation period days*						muhitusaika vrk. *incubation period days*					
	1	14	60	1	14	60	1	14	60	1	14	60
Hiekkamulta—*sand* pH 7.6												
Maasta — *soil*	10.9	11.4	11.8	—	—	—	17.6	18.0	18.7	—	—	—
Psf 1	27.0	9.4	4.3	100	100	100	15.2	7.5	3.1	100	100	100
Psf 2	33.5	15.2	8.2	124	162	191	18.2	12.2	7.4	120	163	238
Psf 3	39.8	14.4	13.2	147	153	307	20.7	11.0	8.3	136	147	268
Savimulta — *clay* pH 6.2												
Maasta — *soil*	4.3	3.7	3.2	—	—	—	4.4	4.4	4.2	—	—	—
Psf 1	45.6	22.0	12.0	100	100	100	12.9	11.0	7.5	100	100	100
Psf 2	48.1	22.0	13.8	106	100	115	16.3	9.9	9.3	126	91	124
Psf 3	57.3	25.4	20.0	126	115	167	20.5	13.9	12.0	159	126	160
Urpasavi — *mud clay* pH 4.8												
Maasta — *soil*	0.1	0.1	2.1	—	—	—	0.4	0.1	1.2	—	—	—
Psf 1	4.3	1.5	0.4	100	100	100	1.2	0.7	0.2	100	100	100
Psf 2	4.7	1.8	0.7	109	120	175	1.4	0.8	0.7	117	114	350
Psf 3	5.0	2.7	1.1	116	180	275	1.9	1.2	0.8	158	172	400

Psf 1 = superfosfaatti ilman lantaa — *superphosphate without manure*
Psf 2 = superfosfaatti sekoitettuna lantaan ennen palamista — *superphosphate added in manure before fermentation*
Psf 3 = superfosfaatti sekoitettuna palaneeseen lantaan — *superphosphate added in manure after fermentation*

faatti muuttuu nopeasti vaikeammin liukeneviksi kalsiumin yhdisteiksi ja sen vuoksi veteen liukenevan fosforin määrä on alusta alkaen melko pieni, kun taas happoon liukenee jatkuvasti runsaasti fosforia. Urpasaven seskvioksidit pidättävät superfosfaatin fosforin niin tehokkaasti, ettei sitä liukene juuri lainkaan veteen ja etikkahappoonkin liukeneva määrä on suhteellisen pieni. Superfosfaatin fosfori säilyy savimullassa parhaiten veteen liukenevana, mutta happo ei pysty uuttamaan siitä yhtä paljon kuin hiekkamullasta, todennäköisesti sen vuoksi, että kolloidiaineksen pidättämä fosfaatti ei vaihdu asetaatti-ionin kanssa eikä etikkahappo kykene hajoittamaan pidättävää kompleksia.

Muhitusajan pidentyessä pidättyy superfosfaatin veteen liukeneva fosfori jatkuvasti kaikissa koemaissa. Samoin happoon liukenevan fosforin määrä vähenee savimullassa ja urpasavessa. Tuoreista näytteistä

[1]) Ilmoitettuna maan kuiva-ainetta kohti — *Reported per soil dry matter.*

Taulukko 11. Karjanlannan vaikutus superfosfaatin happoon liukenevan fosforin määrään erilaisissa maissa

Table 11. Effect of manure on the solubility of superphosphate phosphorus in acetic acid from various soils

	0.5-n etikkahappoon liukeneva P_2O_5 — *P_2O_5 soluble in N/2 acetic acid*											
	tuoreissa näytteissä *in fresh samples*						ilmakuivissa näytteissä *in air-dried samples*					
	mg/kg [1]			suht. määrä *relative value*			mg/kg [1]			suht. määrä *relative value*		
	muhitusaika vrk. *incubation period days*						muhitusaika vrk. *incubation period days*					
	1	14	60	1	14	60	1	14	60	1	14	60
Hiekkamulta—*sand* pH 7.6												
Maasta — *soil*	263	278	287	—	—	—	276	255	277	—	—	—
Psf 1	110	114	108	100	100	100	114	104	107	100	100	100
Psf 2	97	104	118	88	91	109	112	95	116	98	91	108
Psf 3	96	123	129	86	108	119	99	101	115	87	97	107
Savimulta — *clay* pH 6.2												
Maasta — *soil*	54.7	53.3	54.5	—	—	—	38.4	36.8	39.6	—	—	—
Psf 1	83.7	67.2	53.4	100	100	100	52.3	48.6	39.5	100	100	100
Psf 2	79.5	63.8	55.8	95	95	105	57.1	41.7	45.4	109	86	115
Psf 3	80.8	67.5	66.1	97	101	124	64.9	58.3	55.7	124	120	141
Urpasavi — *mud clay* pH 4.8												
Maasta — *soil*	4.2	3.7	4.2	—	—	—	3.7	3.3	3.5	—	—	—
Psf 1	23.0	15.0	10.5	100	100	100	9.6	3.3	3.5	100	100	100
Psf 2	24.0	15.0	13.2	104	100	126	9.3	5.0	8.3	97	71	122
Psf 3	28.3	21.0	15.3	123	140	146	11.4	8.8	11.4	119	126	167

Psf 1 = superfosfaatti ilman lantaa — *superphosphate without manure*
Psf 2 = superfosfaatti sekoitettuna lantaan ennen palamista — *superphosphate added in manure before fermentation*
Psf 3 = superfosfaatti sekoitettuna palaneeseen lantaan — *superphosphate added in manure after fermentation*

määritetyt fosforin arvot ovat hiekkamullan happoon liukenevaa fosforia lukuunottamatta suuremmat kuin vastaavat ilmakuivista näytteistä saadut tulokset. Kuivatus näyttää näin ollen erityisesti tehostavan fosfaatin pidättymistä maan kolloidiainekseen ja seskvioksideihin.

Eri tavoin annetun superfosfaatin liukenemista tarkasteltaessa voidaan todeta, että muutamia poikkeuksia lukuunottamatta *fosfori on liuennut parhaiten silloin, kun lannoite on sekoitettu palaneeseen karjanlantaan. Lannan suojeleva vaikutus tuntuu kuitenkin silloinkin, kun superfosfaatti on sekoitettu lantaan jo ennen palamista.* Tulokset ovat selvimmät happamessa urpasavessa, mutta suunta on sama muissakin koemaissa.

Tietenkin voidaan olettaa, että lannan humus suojelee fosfaattia pidättymästä maahan muodostaen sen kanssa jonkinlaisia fosfaattihumuskomplekseja tai humaatti-ionit syrjäyttävät fosfaatti-ionit adsorboitu-

[1]) Ilmoitettuna maan kuiva-ainetta kohti — *Reported per soil dry matter.*

masta maan kolloideihin. Mutta todennäköisempää on, että lannan suojeleva vaikutus on lähinnä mekaanista: lantaan sekoitettu superfosfaatti joutuu maahan pesäkkeiksi, ja lantakokkareet estävät sen välittömän kosketuksen ja reagoimisen maan ainesosien kanssa.

Kokeessa käytetty karjanlannan määrä vastaa suunnilleen 40 tonnia hehtaaria kohti ja sen mukana annettu superfosfaatti 2 000 kiloa. Käytännössä ei näin runsas superfosfaattilannoitus kannata, sillä kasvit ottavat siitä vain verraten pienen osan ensimmäisenä kasvukautena, ja mitä kauemmin lantaankin sekoitettu superfosfaatti joutuu olemaan maassa, sitä enemmän siitä pidättyy. Karjanlannan suojeleva vaikutus vähenee sitä myöten kuin lannan orgaaninen aines hajaantuu, ja näin ollen on selvää, että seuraavan kasvukauden aikana superfosfaatti on jo melko helposti pidättymässä maan ainesosiin. Pienempiä superfosfaatin määriä käytettäessä tilanne on edullisempi. Joka tapauksessa voidaan todeta, että jos halutaan parantaa superfosfaatin käyttökelpoisuutta lannoitusvuonna, on syytä antaa se karjanlantaan sekoitettuna ainakin happamille maille. Teho on parempi, jos superfosfaatti sekoitetaan palaneeseen lantaan, kuin jos se lisätään ulosteisiin ennen palamista, mutta jälkimmäisessäkin tapauksessa superfosfaatin pidättyminen maahan on vähäisempää kuin ilman lantaa käytettynä. Niin kauan kuin maassamme ei ole saatavana rakeistettuja fosforilannoitteita eikä voida käyttää sijoituslannoitusta, lienee syytä kiinnittää huomiota mahdollisuuksiin, joita karjanlantaan sekoittaminen tarjoaa superfosfaatin käytön tehostamiseksi.

4. Päätelmät

Tutkimuksessa on selvitetty superfosfaatin käyttöä karjanlannan seassa lannan ravinteiden tasapainon parantajana, typen häviöiden estäjänä ja superfosfaatin fosforin käyttökelpoisuuden tehostajana.

Meikäläisen karjanlannan fosforinpitoisuus on siksi matala, että lannan fosforin määrä on lisättävä väkilannoitteilla kaksinkertaiseksi, jotta päästäisiin viljakasvien ravinteiden tarvetta vastaavaan käyttökelpoisen typen, fosforihapon ja kalin keskinäiseen suhteeseen. Myös perunalle ja juurikasveille on syytä antaa fosfaattilannoitteita karjanlannan ohella. Jos superfosfaattia käytetään lannan ravinteiden tasapainon parantamiseen, suositettava määrä on 10—20 kg lannoitetta lantatonnia kohti.

Typen häviöt uhkaavat lannan säilytyksen ja levityksen aikana miltei yksinomaan virtsan typpeä. Jos tuore virtsa on tehty happameksi eikä sen reaktio myöhemminkään pääse kohoamaan pH 6.0—6.5:ta korkeammaksi, virtsa-aineen ammonisoituminen ja ammoniakkitypen haih-

tuminen on siksi hidasta, että typen häviöt jäävät hyvin pieniksi. Laboratoriokokein todettiin, että jos halutaan käyttää superfosfaattia virtsakaivoon kerätyn virtsan säilyttämiseen, tarvitaan sitä 5—7.5 % virtsan määrästä eli noin 0.5—0.75 kg nautaa kohti päivässä. Jos taas virtsa halutaan säilyttää sellaisenaan tiiviissä kaivossa tai öljykerroksen peittämänä ja tehdään happameksi vasta juuri ennen levitystä, jolloin virtsan typpi on muuttunut miltei täydellisesti ammoniumbikarbonaatiksi, tarvitaan superfosfaattia todennäköisesti kaksinkertainen määrä edelliseen verrattuna eli noin 10—15 % virtsan painosta. Virtsan typen häviöiden estäminen on vaikeampaa, kun virtsa joudutaan ottamaan talteen yhdessä kiinteiden ulosteiden kanssa olkikuivikkeita käyttäen; 3.5—5 % superfosfaattia lannan painosta riittää turvaamaan typen säilymisen tyydyttävästi vain siinä tapauksessa, että lantaa hoidetaan huolellisesti. Tämä määrä vastaa 1—1½ kg superfosfaattia nautaa kohti päivässä.

Koska superfosfaattia on käytettävä ainakin 35—40 kg ulostetonnia kohti, joudutaan 20 tonnissa palanutta karjanlantaa antamaan yli 1 000 kiloa superfosfaattia hehtaarille. Tämä tuottaa hankaluuksia fosforilannoitteiden jakamisessa eri peltolohkoille, ja lannan ravinteiden tasapainon kannalta fosforia tulee turhan runsaasti. Superfosfaatilla säilötty virtsa sen sijaan on ravinteiden keskinäisen suhteen ja käyttökelpoisuuden kannalta perunalle ja juurikasveille suositettavan Y-lannoksen veroista, mikäli typpi on saatu säilymään. Jos käynyt virtsa halutaan tehdä happameksi ennen levitystä, on kannattavampaa käyttää superfosfaattia happamempia aineita.

50 kilolla superfosfaattia, joka maksaa noin 280 markkaa, voidaan teoreettisesti laskien sitoa enintään 3.5 kiloa ammoniakkityppeä, jonka raha-arvo on suunnilleen 200 markkaa. Käytännön olosuhteissa ei lannan säilytyksessä kuitenkaan koskaan päästä näin hyvään tulokseen, tuskin pariin typpikiloon. Ellei superfosfaatilla olisi arvoansa fosforilannoitteena, ei sen käyttö typen konservoimiseen voisi kannattaa. Mutta suoritetun laboratorio-lannoituskokeen mukaan lannan säilytykseen käytetyn superfosfaatin fosfori säilyy maassa paremmin liukenevana ja ilmeisesti myös kasveille käyttökelpoisempana kuin maahan ilman lantaa lisätyn superfosfaatin fosfori, joten tiloilla, joilla annetaan runsaasti fosforilannoitteita, on edullista sekoittaa ainakin osa superfosfaattina tuoreisiin ulosteisiin ja siten parantaa sekä fosforin tehoa että typen säilymistä.

Superfosfaatin arvo lannan typen säilytysaineena voidaan lopullisesti selvittää vasta käytännön olosuhteissa suoritettavin kokein. Edellä esitetyt laboratoriotutkimukset eivät kuitenkaan anna aihetta pitää superfosfaattia ihanteellisena preservatiivina, joskin sen käyttöä edellä mainituissa rajoissa voidaan toistaiseksi paremman puutteessa suosittaa.

Koska karjanlannan fosforin niukkuuden takia on syytä käyttää lannan ohella fosforilannoitteita, lienee edullisinta antaa nämä lantaan sekoitettuina, sillä siten lannoite joutuu maahan pesäkkeinä ja lantakokkareiden suojaamana eikä pidäty maahan yhtä nopeasti kuin paljaaltaan lisättynä. Palaneeseen karjanlantaan sekoitettu superfosfaatti säilyy maassa helpommin liukenevana kuin ulosteisiin ennen palamista sekoitettu superfosfaatti, joten siinä tapauksessa, että virtsa voidaan säilyttää erikseen tiiviissä virtsakaivossa tai öljykerroksen peittämänä, on edullisinta sekoittaa lannan ohella annettava superfosfaatti vasta palaneisiin kiinteihin ulosteihin.

— — -

Kirjallisuutta

Barthel, Chr. 1931 — Ladugårdsgödselkvävets utnyttjande. Maataloustiet. aikak. 3: 109—116.

Berry, R. A. 1914 — The results of some experiments with farmyard manure. West. of Scot. Agr. Col. Bul. 65: 177—251. (Ref. Exp. Sta. Rec. 32: 818 —819).

Carter, L. S. & Millar, C. E. 1934 — The effect of superphosphate, hydrated lime, and straw on the loss of nitrogen from manure during storage. Michigan Sta. Quart. Bul. 16: 136—146. (Ref. Exp. Sta. Rec. 71: 164).

Franck, O. 1939 — Nyare rön om fosfatgödsling. Kungl. Lantbruksakad. Tidskr. 78: 113—124.

Gabriel, A. 1939 — Versuche, betreffend Erhaltung des Stickstoffes in der Jauche durch Zusatz von Superphosphat. Bodenk. u. Pflanzenern. 12: 303—315.

Geilinger, H. 1917 — Beitrag zur Biologie der Harnstoff vergärenden Mikroorganismen, mit besonderer Berücksichtigung der Anäerobiose. Cbl. Bakt. II 47: 245—301.

Ghani, M. O. & Aleem, S. A. 1943 — Fractionation of soil phosphorus II. Chemical nature of the phosphorus fractions. Indian J. Agric. Sci. 13: 142—147.

Kaila, A. 1948 — Viljelysmaan orgaanisesta fosforista. Valt. maatalousoket. julk. No 129, Helsinki, 118 s.

—»— 1949 — Karjanlannan fosforista. Maataloustiet. aikak. 21: 67—82.

Kappen, H., Tscheng-Jen, S., Nickolay, W. & Wienhues, W. 1943: Zur Verflüchtigung von Ammoniak aus Lösungen von Ammonsalzen. Bodenk. u. Pflanzenern. 31: 223—244.

König, J. 1929 — Die Ermittlung des Düngerbedarfs des Bodens. Berlin, 75 p.

Lemmermann, O. & Wiessmann, H. 1919 — Untersuchungen über die Konservierung der Jauche durch verschiedene Zusatzmittel. Landw. Jahrb. 52: 297—341.

Liechti, P. & Ritter, E. 1913 — Ueber das Entweichen von Ammoniak aus begülltem Boden. Landw. Jahrb. d. Schweiz 27: 429—451.

McAuliffe, C., Peech, M. & Bradfield, R. 1949 — Utilization by plants of phosphorus in farm manure: II Availability to plants of organic and inorganic forms of phosphorus in sheep manure. Soil Sci. 68: 185—195.

Midgley, A. R. & Weiser, V. L. 1937 — Effect of superphosphate in conserving nitrogen in cow manure. Vermont Agr. Exp. Sta. Bul. 419, 23 p.

—»— & Dunklee, D. E. 1945 — The availability to plants of phosphates applied with cattle manure. Vermont Agr. Exp. Sta. Bul. 525, 22 p.

Nehring, K. 1939 — Über die Erhaltung des Stickstoffgehalts der Jauche durch Zusatz von Superphosphat und Torf. Bodenk. u. Pflanzenern. 12: 289—302.

Niklewski, B. 1928 — The transformations of nitrogen in manure. Trans. 1st. Int. Congr. Soil Sci. III: 196—204.

Ofterdinger, H. 1939 — Das Vorkommen von Nitrat im Stalldung unter besonderer Berücksichtigung der Nitratbestimmungsmethoden. Zbl. Bakt. II 100: 110—145.

Rubentschik, L. 1925 — Über die Lebenstätigkeit der Urobakterium bei einer Temperatur unter 0° C. Cbl. Bakt. II 64: 116—174.

Salter, R. M. & Schollenberger, C. J. 1939 — Farm manure. Ohio Agr. Exp. Sta. Bul. 605, 69 p.

Sauerlandt, W. 1940 — Die Phosphorsäurefrage unter besonderer Berücksichtigung der Stallmistphosphorsäure. Phosphorsäure 8/9: 285—291.

Schattner, M. 1940 — Über den Einfluss verschiedener Zusätze insbesondere des Superphosphats auf die Erhaltung des Stickstoffgehaltes des Jauche und seine Ausnutzung durch die Pflanzen. Bodenk. u. Pflanzenern. 18: 214—228.

Tottingham, W. E. & Hoffman, C. 1913 — Nature of the changes in the solubility of phosphorus in fermenting mixtures. Wis. Agr. Exp. Sta. Res. Bul. 29: 273—321.

Tovborg Jensen, S. 1928 — Undersogelser over Ammoniakfordampning i Forbindelse med Kvaelstoftab ved Udbringning af naturlige Gødninger. I. Ajle. Tidsskr. f. Planteavl 34: 117—147.

—»— & Kjaer, B. 1948 — Kvaelstoftab ved Ammoniakfordampning efter Gødskning med Svovlsur Ammoniak. Tidsskr. f. Planteavl 51: 666—711.

Tuorila, P. 1929 — Bindungsvermögen verschiedener Torfarten für Stickstoff in Form von Ammoniak. Suomen Suovilj. yhd. tiet. julk. No 9, Helsinki, 47 s.

Turk, L. M. & Weidemann, A. G. 1945 — Farm manure. Michigan Agr. Exp. Sta. Circ. Bul. 196, 24 p.

Waksman, S. A. 1927 — Principles of soil microbiology. London, 897 p.

Åslander, A. 1940 — Undersökningar rörande en fosfatgödslingsmetod. Kungl. Lantbruksakad. Tidskr. 79: 385—398.

Summary:

Use of Superphosphate with Farm Manure

Armi Kaila

Agricultural Research Centre
Department of Agricultural Chemistry and Physics
Tikkurila, Finland

The use of superphosphate with farm manure has been recommended, first, to get a properly balanced fertilizer, second, to reduce the nitrogen losses especially from liquid manure, and third, to increase the availability of superphosphate phosphorus in soils with great phosphate-fixing capacity. The present investigation, dealing with these three points, yielded the following results.

The total amounts of nutrients in Finnish farm manure, — on the average, nitrogen 0.46 ± 0.10 per cent, phosphate 0.19 ± 0.06 per cent, and potash 0.61 ± 0.20 per cent, — are in the ratio of 1 : 0.4 : 1.3. The available parts of these nutrients are found to have a ratio of 1 : 1/4 : $2^2/_3$. Thus, in order to provide phosphorus for maximum plant growth it is necessary to supplement manure with commercial phosphate, corresponding to an amount of 10—20 kg. of superphosphate per ton of manure.

Nitrogen losses during storage and spreading of manure occur mainly from its liquid part. The nitrogen compounds of solid excrements are usually considered quite resistant. This opinion is corroborated by the fact that the nitrogen content of decomposing solid excrements of horse appears to be as large as the corresponding value calculated on the basis of dry matter losses after the carbon to nitrogen ratio decreased to 20 (page 10). Ammonification of urine nitrogen is the necessary condition for losses by volatilization either as ammonia, or, after denitrification, as free nitrogen. Laboratory experiments (Tables 1—3) with 0.5 per cent urea solutions containing 0.5 per cent of potassium sodium tartrate and phosphate buffers of Sørensen showed rapid decomposition of urea taking place only when the reaction of the substratum was higher than pH 6.5. The temperature optimum was found to be 30° C, and the decomposition was favoured by aerobic conditions. However, only when the reaction was unsatisfactory, the effect of both the temperature and of the air supply appeared clearly. Losses of nitrogen might be largely prevented by adjusting the reaction of fresh urine below pH 6. If the liquid manure keeps acid, no volatilization of ammonia, produced by molds at these lower reactions, can take place.

When the buffering capacity of fresh cattle urine was investigated, the differences between various samples were found to be very large. The adjusting of the

reaction to pH 5.5 required in some cases 200 milliequivalents of sulfuric acid per liter of fresh urine, in others the corresponding amount was only 10 milliequivalents per liter. The average value was 86 ± 47 milliequivalents. The samples were analyzed for total and ammonia nitrogen, for potash, carbon dioxide, released by acid, dry matter, ash and pH, in order to find reasons for the differences in the buffering capacity of various urine samples. The results on page 12 show a remarkable variation particularly in nitrogen and carbon dioxide content. The total correlation coefficients between the buffering capacity, reported as the amount of acid necessary for reducing the pH value to 5.5, and the other characteristics of the urine samples proved the carbonate content of urine to regulate its buffering capacity most essentially. The solid excrements of cattle required only 43 ± 8 milliequivalents of acid per kilogram to reduce the reaction to pH 5.5.

When samples of superphosphate were titrated with sodium hydroxide solution, 1 gram of superphosphate needed 2.5 milliequivalents of base for neutralization. Approximately 2 milliequivalents of base raised the reaction to pH 5.5. If only a neutralization reaction takes place, when superphosphate is added to fresh cattle excrements, circa 4.5 per cent superphosphate of the weight of urine is needed to reduce its pH to 5.5. The corresponding value for fresh solid excrements is 2.3 per cent and that for mixed excrements 3 per cent.

However, it is not enough that the reaction of fresh excrements is below pH 6, during the storage it must keep acid as well. The results of a laboratory experiment (Table 4) where fresh cattle urine, adjusted to various pH values with sulfuric acid, phosphoric acid, and phosphoric acid with gypsum were fermented at 18° C in 250 ml. beakers, clearly indicate the importance of buffering capacity of the acid preservative in preventing the raise of reaction and losses of nitrogen from the liquid manure. In open containers molds, forming a heavy pellicle on the surface of the liquid, rapidly decompose urea, thus causing a raise of pH. Superphosphate does not work well in such conditions, as may be seen from the pH values on page 15. Better results are obtained, if closed bottles are used, as in the following experiment (Table 5) where the urine was fermented for one month at 30° C. Urea did not decompose if the reaction of urine remained below pH 6.8. Neither did losses of nitrogen occur from these samples when they were evaporated at 18° C. During the same procedure 90 per cent of the nitrogen in urine without superphosphate was lost, but only 70 per cent of the nitrogen from the sample with 1 per cent superphosphate, in spite of its alkalinity. That superphosphate seems to fix some nitrogen, although the reaction of the urine is higher than pH 7, may be explained by the fact that during the volatilization of ammonia from the urine the reaction of the urine becomes gradually acid and at last reaches pH 6.5 where the volatilization of ammonia occurs very slowly.

When solutions of ammonium hydroxide, or of ammonium carbonate with and without potassium bicarbonate were mixed with known amounts of superphosphate and evaporated into dryness on water bath, superphosphate was found to fix 40—55 grams of ammonia nitrogen per kilogram. Thus, if urine contains 0.7 per cent nitrogen, and the nitrogen occurs all in the form of ammonia, 13—17 per cent superphosphate of the weight of urine is needed to quantitatively bind the urine nitrogen.

Numerous laboratory experiments were made in order to investigate the value of superphosphate as a preservative of nitrogen in farm manure during fermentation. Some typical results of these experiments which lasted four weeks and which were performed by using open containers are reported in tables 6—8. In the first experiment the temperature was 18° C, and in the second and third experiments

35° C. In all these cases superphosphate reduced the losses of nitrogen more or less efficiently, but never quantitatively. In closed containers it completely prevents volatilization of ammonia from the tight packed manure, and thus it shows a better preservative effect than acid peat moss or straw alone (Table 9).

On the basis of these and other laboratory experiments it was concluded that a satisfactory conservation of urine nitrogen requires 5—7.5 per cent superphosphate of the weight of urine, when liquid manure is collected separately. German scientists recommended nearly equal amounts. If the liquid and the solid excrements are collected together relatively more superphosphate is needed: 3.5—5 per cent superphosphate of the weight of fresh manure prevents nitrogen losses satisfactorily only, when the storage and the spreading of manure is carefully performed.

The practice of applying superphosphate to manure in the stable has not come into general use. The amount of superphosphate needed for an efficient conservation of manure nitrogen is from the viewpoint of balancing the manure too large, and it is difficult to use economically manure which contains more than 1 000 kg. of superphosphate in 20 tons. Liquid manure conserved with 5—7.5 per cent superphosphate seems to be a relatively valuable fertilizer, corresponding to Finnish fertilizer mixtures for potato. Since 50 kg of superphosphate, which costs approximately 280 mk, can not be expected to fix more than 2 kg. of ammonia nitrogen worth a little over 100 mk, the use of superphosphate as a preservative would not be an economical practice, if the fertilizing value of superphosphate could not be taken into consideration.

A fertilizing experiment (Tables 10 and 11) made in the laboratory with three soil samples representing various types of phosphate fixation proved that superphosphate phosphorus in the soil maintained its solubility both in water and in acetic acid better when it was mixed with manure than when applied without it. The practice of mixing superphosphate with fermented manure just before application gave somewhat better results than when the fertilizer was added in manure before fermentation. The main reason for the protective effect of manure against the fixation of phosphorus in soil was supposedly the fact that superphosphate mixed with manure comes into soil with manure pieces, which reduce the contact with soil particles. The application of superphosphate with manure can be recommended particularly for acid soils, and it may help the Finnish farmer to use superphosphate more efficiently until granulated fertilizers and placement technique are at his disposal.

THIS PUBLICATION IS TO BE HAD ABROAD FROM THE LIBRARY OF THE AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE, TIKKURILA, FINLAND